

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 06 SEP 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 33 941.8

Anmeldetag: 25. Juli 2003

Anmelder/Inhaber: JOHNS MANVILLE EUROPE GMBH,
61352 Bad Homburg/DE

Bezeichnung: Schlichte zur Behandlung von Glasfasern sowie
mit diesen Schichten ausgerüstete Glasfasern

IPC: C 03 C 25/24

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 3. August 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Kahle

jm03001

23. Juli 2003

lud/gb/hk

f:\b4lsp\trvanm\hk005054.rtf

JOHNS MANVILLE EUROPE GMBH
Ober-Eschbacher- Strasse 109

D-61352 Bad Homburg v.d.H.

**Schlichte zur Behandlung von Glasfasern sowie mit diesen Schlichten
ausgerüstete Glasfasern**

Schlichte zur Behandlung von Glasfasern sowie mit diesen Schlichten ausgerüstete Glasfasern

Die Erfindung betrifft eine Schlichte zur Behandlung von Glasfasern sowie Glasfasern, welche mit dieser Schlichte ausgerüstet sind, insbesondere auch derart ausgerüstete Radierfasern aus Glas.

Glasfasern sind schon seit sehr langer Zeit bekannt. Die Herstellung von Glasfasern kann durch Verarbeitung einer Glasschmelze zum Beispiel nach dem Düsenblas-, Schleuder- oder Düsenziehverfahren erfolgen. Glasfasern können als sog. Stapelfasern hergestellt werden, d. h. Fasern mit einer bestimmten Länge oder auch als Filamente, häufig auch als Endlosfasern bezeichnet, gewonnen werden.

Bei der Herstellung von Glasfasern ist es unbedingt erforderlich, die Fasern mit einer sog. Schlichte zu versehen. Diese Schlichte hat u. a. die Aufgabe, die Fasern gegenseitig zu schützen, d. h. zu verhindern, dass sie durch gegenseitiges Reiben durch Abrieb beschädigt werden oder dass es beim gegenseitigen mechanischen Einwirken zur Querfragmentierung (Bruchbildung) kommt.

Eine weitere Aufgabe der Schlichte ist es, den Schneidvorgang der Fasern zu erleichtern, wobei es hier insbesondere darauf ankommt, gleiche Stapellängen zu erreichen. Weiter soll die Schlichte auch die Agglomeration von Fasern vermeiden und insbesondere die Dispergierbarkeit von Kurzfasern in Wasser verbessern, um gleichmäßige Flächengebilde nach dem Naßlegeverfahren zu erhalten. Die Schlichte soll auch dafür sorgen, daß zwischen Glasfasern und Polymeren, in welchen die Glasfasern als Verstärkungskomponente wirken, ein guter Zusammenhalt gewährleistet ist. Dies ist für die sog. glasfaserverstärkten Kunststoffe, auch GFK genannt, von größter Bedeutung.

Schließlich soll eine Schlichte auch den Glasfasern eine gewisse Geschmeidigkeit verleihen und die gegenseitige Reibung der Filamente herabsetzen, insbesondere im Hinblick auf eine gute Weiterverarbeitung der Fasern zu den verschiedensten Produkten.

Die bisher für das Beschichten von Glasfasern entwickelten Schichten enthalten im Allgemeinen eine ganze Reihe von Bestandteilen, nämlich Filmbildner, Gleitmittel, Netzmittel, Haftvermittler und sonstiges.

Der Filmbildner verleiht dem Faserbündel die Integrität, er schützt die Glasfilamente vor gegenseitiger Reibung und ist auch für die Affinität zum Kunstharz und damit für die Festigkeit und den Zusammenhalt des Verbundwerkstoffes verantwortlich.

Als Filmbildner werden u. a. Stärkederivate, Polymere und Copolymere von Vinylacetat und Acrylestern, Epoxidharzemulsionen, Polyurethanharze, Polyamide mit einem Anteil von 0,5 bis 12 % Gewichtsprozent bezogen auf die gesamte Schlichte eingesetzt.

Das Gleitmittel in der Schlichte verleiht den geschlichteten Glasfasern und den Glasfaserprodukten Geschmeidigkeit und setzt die gegenseitige Reibung der Glasfasern sowohl bei der Herstellung als auch bei der Weiterverarbeitung herab. Die meisten Gleitmittel beeinträchtigen jedoch die Haftung zwischen Glas und Harz.

Als Gleitmittel werden u. a. Fette, Öle, Polyalkylenamine in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-% eingesetzt.

Die ebenfalls in den bekannten Schlichtemittel eingesetzten Netzmittel haben die Aufgabe die Oberflächenspannung herabzusetzen und für eine verbesserte Benetzung der Filamente mit der Schlichte zu sorgen. Als Netzmittel werden in wässrigen Schlichtemitteln z. B. Polyfettsäureamide beispielsweise in einer Menge von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet.

Da die meisten Harze (Polymere) keine gute Affinität zum Glas aufweisen, ist es erforderlich zwischen Glas und Harz eine sog. Brücke zu schaffen, die eine bessere Kraftübertragung im Verbund bei Verbundwerkstoffen ermöglicht. Dies geschieht durch sogenannte Haftvermittler. Die Haftvermittler erhöhen die Adhäsion von Polymeren an der Glasoberfläche.

Als Haftmittel dienen meistens organofunktionelle Silane, wie z. B. γ -Aminopropyltriethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, γ -Glycidylloxypropyltrimethoxysilan und ähnliches.

Bevor die Silane der wässrigen Schlichte zugesetzt werden, werden sie meistens zu Silanolen hydrolysiert. Ein Silanol reagiert mit der reaktiven Glasoberfläche und bildet aus dem absorbierenden Silanol eine Haftmittelschicht mit einer Dicke von ca. 3 nm, die sich wie ein Schutzschleier über die Faseroberfläche zieht.

Der Schutzschleier als Oligomer, anfangs noch löslich, kondensiert später zu vernetzten Strukturen und liegt am Ende nach einer thermischen Behandlung (Trocknung) als ein Siloxan ($\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$) vor. Die Hydrolysatlösung ist nur begrenzt stabil und neigt zur Kondensation.

Ein weiteres Problem bei der mit Schlichte versehenen Glasfasern ist die Korrosion der Glasfasern. Kommen Glasfasern, insbesondere die stärker alkalischen Glasfasern aus C-Glas mit Wasser in Berührung, beginnt ein

Korrosionsprozess, der auf Auslaugung und Abtragung der Glasoberfläche beruht und mit folgenden chemischen Reaktionen beschrieben werden kann.



Die dabei freiwerdende Lauge wie z. B. NaOH, KOH greift das Kieselsäuregerüst der Glasfasern an, wobei folgender chemischer Prozess abläuft:



In der EP 0 450 638 A1 wird eine chemische Zusammensetzung beschrieben, die als Schlichte für das Ausrüsten von Glasfasern dienen soll. Diese chemische Zusammensetzung enthält ein wasserlösliches filmbildendes Polymer mit einer Intrinsicviskosität von weniger als ca. 150 mPas, ein organofunktionelles Trialkoxysilan, das hydrolysiert wird und zwar ganz, teilweise oder auch nicht hydrolysiert wird, ein kationisches Gleitmittel sowie ein Epichlorhydrinpolyamid-Reaktionsprodukt sowie Wasser. Die dort beschriebene Zusammensetzung, die härtbar ist, soll insbesondere der Verbesserung der Schneidfähigkeit der Fasern dienen. Die Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion wird in dieser Europäischen Patentanmeldung nicht angesprochen, auch ist nicht von Radierfasern die Rede.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Schlichte zur Verfügung zu stellen, die zu mit einer Schlichte ausgerüsteten Glasfasern führt, die nicht oder erheblich weniger zu Korrosion neigen. Aufgabe der Erfindung ist es ferner, eine Schlichte zur Verfügung zu stellen, die einfach herzustellen ist und die folgenden Anforderungen erfüllt, nämlich eine gute Faserschneidfähigkeit, eine gute

Faserbenetzung mit dem Bindemittel sowie eine ausreichende Steifigkeit der Filamente.

Überraschenderweise wurde diese Aufgabe gelöst durch eine Schlichte für Glasfaser, welche im Wesentlichen neben Wasser nur einen Filmbildner, einen Haftvermittler und eine organische Säure zur Herstellung eines pH-Wertes im sauren Bereich enthält.

Vorzugsweise enthält die Schlichte als Filmbildner Polyvinylpyrrolidon. Als Haftvermittler ist insbesondere ein zum Silanol hydrolysiertes γ -Aminopropyltriethoxysilan geeignet.

Als Mittel zum Einstellen eines pH-Wertes im sauren Bereich ist Essigsäure besonders geeignet.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Schlichte setzt sich zusammen aus 0,02 bis 0,08 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon, 0,3 bis 0,5 Gew.-% γ -Aminopropyltriethoxysilan, 0,18 bis 0,24 Gew.-% Essigsäure, Rest Wasser, wobei die Summe der Bestandteile 100 % ergibt.

Die vorstehend gemachten Gewichtsprozent-(Gew.-%)-Angaben beziehen sich auf die Substanz als solche. Zum Ansetzen dieser bevorzugten Ausführungsform wird Polyvinylpyrrolidon bevorzugt als 20-prozentige wässrige Lösung eingesetzt, die Essigsäure wird in einer Konzentration von 60 % eingesetzt. Die Angabe Rest Wasser bezieht sich auf die Gesamtmenge Wasser, die in der Schlichte vorhanden ist, wobei, um auf 100-prozent Bestandteile zu kommen, das Gesamtwasser sich aus dem Verdünnungswasser vom Polyvinylpyrrolidon, dem Verdünnungswasser bei der 60-prozentigen Essigsäure sowie dem zur Vervollständigung auf 100 Teile zugesetzten zusätzlichen Wasser errechnet.

Der pH des erfindungsgemäßen Schlichtemittels beträgt vorzugsweise 4,5 bis 5,0. Der Festkörperanteil der erfindungsgemäßen Schlichte, d. h. der Anteil an Filmbildner und Haftvermittler liegt vorzugsweise zwischen 0,3 und 0,6 Gew.-%.

Unter Radierfasern versteht man Glasfasern, die u. a. eingesetzt werden zum Polieren, zum Reinigen von Flächen auch Scheiben von Fernsehapparaten oder Monitoren, zum Polieren von Juweliererzeugnissen, zur Rostbeseitigung usw. Diese Radierfasern werden z. B. in Schleifscheiben eingesetzt, finden auch Verwendung in Reinigungstüchern und dergleichen. Es handelt sich dabei um Fasern von sehr feinem Titer, z. B. Durchmesser im Bereich von 50 μm . Bevorzugt sind Fasern mit einem Durchmesser von 30 bis 70 μm .

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Glasfasern, welche mit einer der vorstehend beschriebenen Schlichte ausgerüstet sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Radierfasern aus Glas, welche mit einer der vorstehend beschriebenen Schlichten ausgerüstet sind.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Schlichte kann z. B. auf folgende Weise geschehen: Zunächst wird Wasser mit einer entsprechenden Menge Essigsäure, z. B. 60 %-ige Essigsäure, vermengt und vorgelegt. Daneben wird γ -Aminopropyltriethyloxysilan mit entionisiertem Kaltwasser und etwas Essigsäure zum Aminosilanol hydrolysiert. Die Hydrolysedauer beträgt im

Allgemeinen etwa 15 Minuten. Die so erhaltene Hydrolysemischung wird dem mit Essigsäure angesäuerten Wasser zugegeben.

Polyvinylpyrrolidon wird unter Rühren mit Heißwasser verdünnt und dem Ansatz zugesetzt. Zusammen wird die restliche Wassermenge zugegeben, weiter gerührt und der pH-Wert der Schlichte bestimmt.

Die so erhaltene Schlichte ist sofort fertig zum Schlichten von Glasfasern.

Es war besonders überraschend, daß die erfindungsgemäße Schlichte nicht nur die Korrosionsbeständigkeit der derart ausgerüsteten Fasern erhöht, sondern daß auch Faserschneidfähigkeit, die Radierfähigkeit, die Faserbenetzung, die Steifigkeit nicht beeinträchtigt werden.

Die so ausgerüsteten Fasern neigen nicht zum Agglomerieren und sind besonders geeignet, als Radierfasern eingesetzt zu werden.

Die Erfindung wird anhand folgenden Beispiels näher erläutert:

Beispiel

150 kg Wasser und 680 g Essigsäure (60 %), werden vorgelegt. 800 g γ -Aminopropyltriethoxysilan (A1100) wird mit 8 kg entionisiertem Kaltwasser und 20 g 60-% Essigsäure zum Aminosilanol hydrolisiert. Die Hydrolysedauer beträgt 15 Minuten bei Raumtemperatur. Die Hydrolysatlösung wird sodann zu der angesäuerten Wasserlösung zugegeben.

400 g Polyvinylpyrrolidon (K90 als 20 %-ige wässrige Lösung) wird unter Rühren in 8 kg Heißwasser verdünnt und dem Ansatz zugesetzt. Sodann wird mit weiterem Wasser (32,1 kg) auf 100 Teile erhöht. Nach weiterem Rühren wird der pH-Wert bestimmt und die Schlichte ist sofort gebrauchsfertig.

Bei dem verwendeten Polyvinylpyrrolidon K90 handelt es sich um ein Produkt der ISP Global Technology Deutschland GmbH, 50203 Frechen und bei dem verwendeten Aminosilan A1100 um ein Produkt der Witco Specialty Chemicals GmbH, 36396 Steinau a. d. Strasse.

Patentansprüche

1. Schlichte für Glasfaser, dadurch gekennzeichnet, dass sie im Wesentlichen neben Wasser nur einen Filmbildner, einen Haftvermittler und eine organische Säure zur Herstellung eines pH-Wertes im sauren Bereich enthält.
2. Schlichte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Filmbildner Polyvinylpyrrolidon ist.
3. Schlichte nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Haftvermittler ein zum Silanol hydrolisiertes γ -Aminopropyltriethoxysilan ist.
4. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel zum Einstellen eines pH-Wertes im sauren Bereich Essigsäure ist.
5. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schlichte sich zusammensetzt aus 0,02 bis 0,08 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon 0,3 bis 0,5 Gew.-% γ -Aminopropyltriethoxysilan, 0,18 bis 0,24 Gew.-% Essigsäure Rest Wasser, wobei die Summe der Bestandteile 100 % ergibt.
6. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert 4,5 bis 5,0 beträgt.
7. Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Filmbildner und Haftvermittler in der Schlichte zwischen 0,3 und 0,6 Gew.-% liegt.

8. **Glasfasern ausgerüstet mit einer Schlichte gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7.**
9. **Radierfasern aus Glas ausgerüstet mit einer Schlichte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8.**

Zusammenfassung

Es wird eine Schlichte zum Ausrüsten von Glasfasern beschrieben, die lediglich einen Filmbildner, einen Haftvermittler sowie eine Säure zwecks Einstellung des pH-Wertes und Wasser enthält. Als Filmbildner wird vorzugsweise Polyvinylpyrrolidon verwendet und als Haftvermittler ein zum Silanol hydrolisiertes γ -Aminopropyltriethoxysilan. Zum Ansäuern wird vorzugsweise Essigsäure verwendet.

Die mit diesem Schlichtemittel ausgerüsteten Glasfasern zeichnen sich insbesondere durch ihre Korrosionsbeständigkeit aus und sind mit einer zusammenhängenden Schicht des Filmbildners versehen. Die Steifigkeit der derart geschlichteten Filamente ist zufriedenstellend. Die Fasern lassen sich sehr gut als Dispersion nach dem Naßlegeverfahren verarbeiten und neigen nicht zur Agglomeration. Besonders geeignet sind die gemäß der Erfindung ausgerüsteten Radierfasern.